

УДК 621.352.6

Топливные элементы с полимерной протонообменной мембраной

© Ю.А. Верхозина

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. Технологии топливных элементов (ТЭ) предлагают реальную альтернативу для производства электрической энергии, которая способна удовлетворить самые разнообразные потребности при мобильных и стационарных обслуживаниях, где используются современные технологии. Топливные элементы преобразуют химическую энергию в электрическую из топлива (водорода) и окислителя (кислорода воздуха) через окислительно-восстановительные реакции. Низкотемпературные топливные элементы (20–120 °С), в частности топливные элементы с полимерной электролитной (протонообменной) мембраной (PEMFC), специально разработаны для портативных применений. Средне- (200–600 °С) и высокотемпературные (до 1000 °С) топливные элементы предназначены для стационарных служб. Во время работы ТЭ с протонообменной мембраной происходят многочисленные физические, электрохимические, кинетические и электрические процессы. Топливные элементы с протонообменной мембраной могут прийти на смену современным двигателям внутреннего сгорания и стать практически возможным кандидатом на применение в автомобильной промышленности, особенно в робототехнике и беспилотных летательных аппаратах. Одним из основных компонентов топливного элемента является электролит. Твердые электролиты на основе оксидов и полимерные электролиты наиболее предпочтительны по сравнению с жидкими. Повышение эффективности протонного обмена мембраны твердополимерного ТЭ является основной проблемой, которую необходимо решить для коммерциализации.

Ключевые слова: топливные элементы, протонпроводящие мембраны, электролит, катализатор

Polymer Proton-Exchange Membrane Fuel Cells

© Julia A. Verkhosina

*Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. Fuel cell technology (FC) offers a real alternative to the production of electric energy, which can satisfy a wide variety of needs in mobile and stationary services that use modern technology. Fuel cells convert chemical energy into electrical energy from fuel (hydrogen) and an oxidizing agent (atmospheric oxygen) through redox reactions. Low temperature fuel cells (20–120 °C), in particular fuel cells with a polymer electrolyte (proton-exchange) membrane (PEMFC), are specifically designed for portable applications. Medium (200–600 °C) and high temperature (up to 1000 °C) fuel cells are designed for stationary services. During the operation of a fuel cell with a proton-exchange membrane, numerous physical, electrochemical, kinetic and electrical processes occur. Fuel cells with a proton-exchange membrane can replace modern internal combustion engines and become a practical candidate for use in the automotive industry, especially in robotics and unmanned aerial vehicles. One of the main components of a fuel cell is electrolyte. Solid oxide-based electrolytes and polymer electrolytes are most preferred over liquid electrolytes. Increasing the efficiency of proton exchange of the membrane of a solid polymer fuel cell is the main problem that must be solved for commercialization.

Keywords: fuel cells, proton conducting membranes, electrolyte, catalyst

Энергетика играет особую роль в экономическом росте, социальном благосостоянии, повышении качества жизни и безопасности общества. Глобальные исследования показывают, что существует прямая зависимость между развитием страны и ее потреблением энергии, поэтому развивающиеся страны имеют доступ к различным новым источникам энергии для улучшения своего экономического положения. Во всем мире проведены исследования, направленные

на сокращение потребления энергии и снижение затрат на ее производство без ущерба для процесса развития стран. С каждым годом сокращаются ресурсы таких видов топлива, как нефть, газ и уголь, все большее внимание привлекают топливные элементы (ТЭ), которые являются современным решением, приводящим к стабилизации энергетического рынка и к сокращению выбросов [1, 2].

Топливный элемент – электрохимическое устройство, которое генерирует электричество и тепло путем преобразования топлива и окислителя. Это устройство является актуальным источником энергии. В будущем ТЭ станет более возобновляемым источником энергии из-за использования в качестве топлива водорода, полученного из биогазификации [3].

Существует несколько видов ТЭ, состоящих из катода, анода и электролита. Топливные элементы классифицируют по виду электролита (рис. 1) и по времени запуска: от 1 секунды для топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной (PEMFC) до 10 минут для твердоок-

сидных топливных элементов (SOFC). В качестве одного из наиболее перспективных решений широко используются топливные элементы с протонообменной мембраной. Они имеют такие преимущества, как высокая эффективность преобразования энергии, низкая рабочая температура (35–100 °С), быстрый запуск, высокая мощность, быстрое реагирование на изменение нагрузки, низкий уровень выбросов и шума, так как топливный элемент не имеет движущихся частей [4–6]. Недостатками PEMFC являются короткий срок службы и низкая надежность. Они существенно ограничивают развитие крупномасштабного производства этих ТЭ [7].

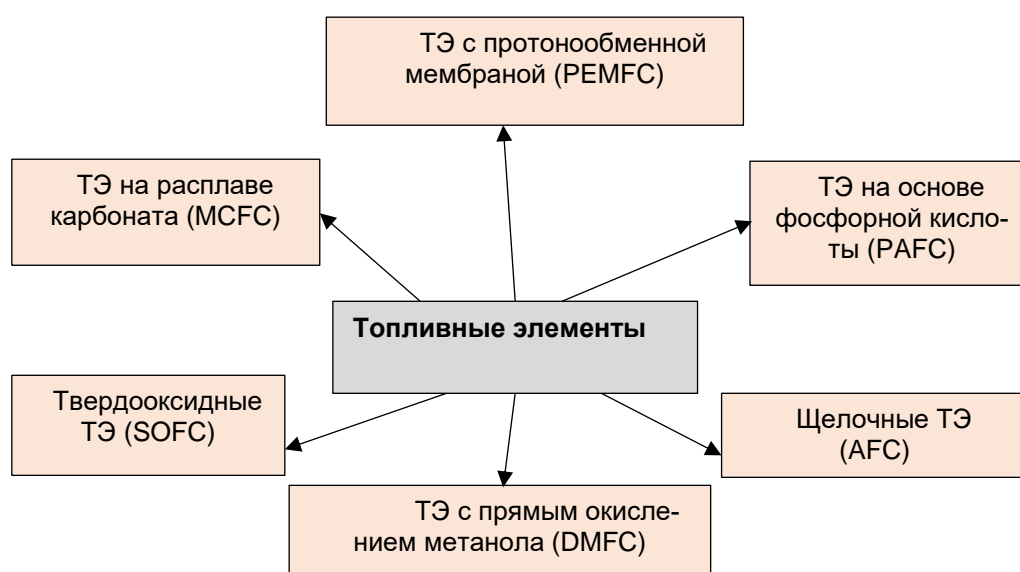


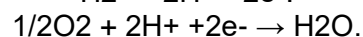
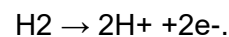
Рис. 1. Классификация топливных элементов по виду электролита

Проектирование и оптимизация топливного элемента с протонообменной мембранной исторически были тесно связаны с теорией моделирования и необходимы для описания множества взаимосвязанных физических явлений, происходящих в различных частях устройства топливного элемента. Одним особенно сложным аспектом моделирования PEMFC является описание слоя катализатора, который обычно состоит из платины (Pt) или никеля (Ni), нанесенных на наноструктурированный углерод и полимерный электролит. Катализатор является местом проведения реакции окисления водорода и реакции восстановления кислорода на аноде и катоде соответственно [8]. Важной причиной снижения каталитических характеристик комплекса Pt/C является коррозия углеродного носителя. За счет гидрофильности этого катализатора повышается

риск затопления оксидов в протонообменных мембранных топливных элементах. Катализатор Pt/C возможно восстановить с использованием гидразина гидрата, тогда Pt/C станет коррозионностойким и не будет подвергаться наводнению [9].

В твердополимерных топливных элементах в качестве электролита используется протонообменная (протонпроводящая) мембрана. На анод подается водород в составе воды, он соприкасается с никелевым катализатором и разрывается на части, связываясь с поверхностью никеля. Образуются слабые связи H-Ni, следовательно, водород способен подвергаться окислению до ионов (протонов) и электронов. Протоны мигрируют к катоду через мембрану, а электроны передвигаются к катоду по внешней цепи, образуя электрический ток. На катоде кислород вступает в контакт с никелевым

катализатором на поверхности электрода и разрывается на части. Образуются слабые О-Н связи, позволяющие протекать реакции восстановления. Анионы кислорода покидают катализатор и взаимодействуют с двумя протонами водорода, формируя молекулу воды [10, 11]. Реакции, протекающие на аноде и катоде соответственно:



Суммарная реакция в мембране выглядит следующим образом [12]:



Принцип работы твердополимерного топливного элемента представлен на рисунке 2.

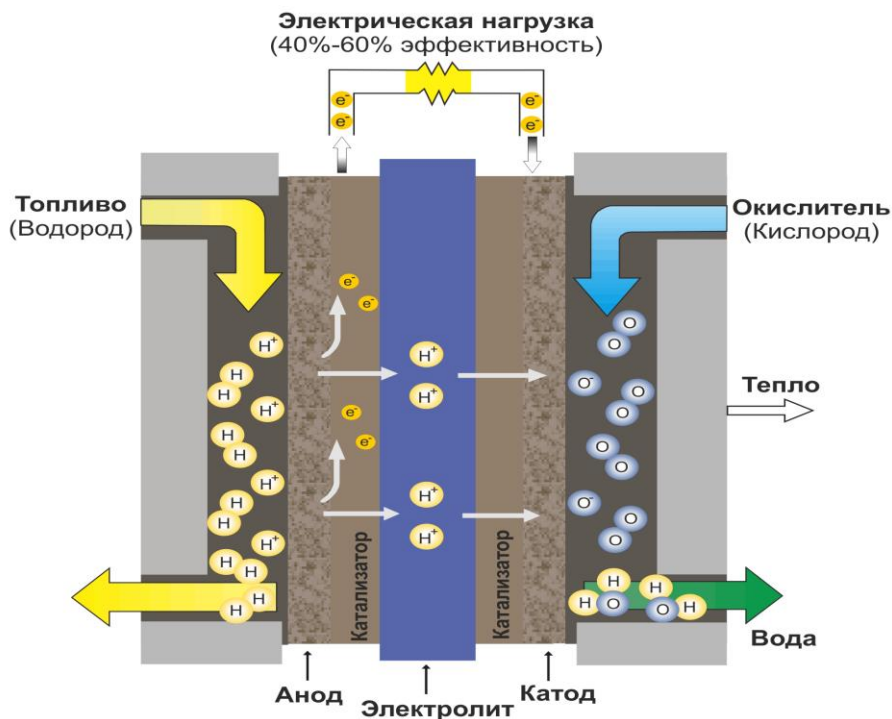


Рис. 2. Схема топливного элемента с полимерной электролитной (протонообменной) мембраной

Топливные элементы являются экологически чистыми, потому что они не выделяют вредных веществ, образующих парниковый эффект, их единственными побочными продуктами являются вода и тепло, которое обычно утилизируется для мелко-масштабного низкотемпературного нагрева, например, отопление, бытовое горячее водоснабжение и подогрев входных реагентов. Топливный элемент прямого окисления метанола (DMFC), в котором вместо воды в качестве топлива используется метанол, является подкатегорией PEMFC [13, 14].

Управление водными ресурсами является важным фактором, влияющим на стоимость, производительность и долговечность топливных элементов, поскольку для работы твердополимерного ТЭ необходим оптимальный уровень воды. Мембрана способна направлять протоны, если ее правильно увлажнить, поэтому определенное количество воды, которое остается в мем-

бране, послужит источником лучшей протонной проводимости. Избыточное содержание воды приведет к большому перепаду давления, следовательно, к вспышке, которая создаст дополнительное сопротивление. Если в мембране недостаточно воды, то она прилипает к электродам, что становится причиной плохой протонной проводимости [15–17].

Терморегулирование наряду с управлением водными ресурсами имеет большое значение в использовании твердополимерного топливного элемента. Работа ячейки в сухих условиях значительно сокращает срок службы мембраны. Если принимать во внимание ограничения, упомянутые ранее, то нужно отметить, что это очень важно для изучения переноса и изменения водной фазы в топливном элементе с полимерной мембраной. Высокая температура в ТЭ вызывает высыхание мембраны, и, как следствие, снижается протонная проводимость,

а тепловые напряжения при этом увеличиваются, что может привести к разрыву мембраны. Низкие температуры также могут замедлять реакции и снижать их скорость, в результате чего увеличится падение напряжения внутри ячейки. За счет снижения температуры в ячейке снижается насыщенное давление, а дистилляция воды происходит в режиме «откачка» [18–20].

Многие научно-исследовательские институты проводят исследовательские работы по диагностике неисправностей систем топливных элементов, включая методы диагностики на основе данных, экспериментальных испытаний и моделей ТЭ. Система PEMFC – это сложная нелинейная система с несколькими входами и выходами. Различные переменные связаны, и их трудно отделить друг от друга. Разработка механической модели топливного элемента с прото-

нообменной мембраной с учетом диагностики неисправностей является сложной задачей. В последние годы с ростом новых технологий, детальных изучений и большого количества данных все больше исследователей используют управляемые данными тестовые инструменты следующего поколения для диагностики неисправностей твердополимерных топливных элементов [21–23].

В настоящее время топливные элементы с протонпроводящей мембраной являются наиболее перспективными источниками энергии. Если контролировать температуру, давление, толщину протонпроводящей мембраны и содержание в ней воды, то можно добиться максимального выхода электроэнергии. В ближайшем будущем топливные элементы будут играть значимую роль в транспортной и других отраслях [24].

Библиографический список

1. Yan Cao, Yujia Wu, Leijie Fu, Kittisak Jermsittiparsert, Navid Razmjooy. Multi-objective optimization of a PEMFC based CCHP system by meta-heuristics // *Energy Reports*. 2019. Vol. 5. P. 1551–1559. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.10.029>
2. Walkowiak-Kulikowska J., Wolska J., Koroniak H. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs) // *Physical Sciences Reviews*. 2017. Vol. 2. № 8. P. 1–2. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0018>
3. Abd Rahman S.N., Masdar M.S., Rosli M.I., Majlan E.H., Rejab S.A.M., Lye C.C. Simulation of PEMFC Stack for Portable Power Generator Application // *Jurnal kejuruteraan*. 2018. Vol. 1. № 1. P. 1–10. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. [https://doi.org/10.17576/jkukm-2018-si1\(1\)-01](https://doi.org/10.17576/jkukm-2018-si1(1)-01)
4. Liangzhen Yin, Qi Li, Tianhong Wang, Lu Liu, Weirong Chen. Real-time thermal Management of Open-Cathode PEMFC system based on maximum efficiency control strategy // *Asian Journal of Control*. 2019. Vol. 21. № 4. P. 1796–1810. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1002/asjc.2207>
5. Hanqing Yang, Shihan Li, Qi Li, Weirong Chen. Hierarchical distributed control for decentralized battery energy storage system based on consensus algorithm with pinning node // *Protection and Control of Modern Power Systems*. 2018. Vol. 3. P. 1–9. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1186/s41601-018-0081-5>
6. Rui Ma, Tao Yang, Breaz E., Zhongliang Li, Briois P., Fei Gao. Data-driven proton exchange membrane fuel cell degradation predication through deep learning method // *Applied Energy*. 2018. Vol. 231. P. 102–115. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.111>
7. Cao L., Loo K.H., Lai Y.M. Frequency-adaptive filtering of low-frequency harmonic current in fuel cell power conditioning systems // *IEEE Transactions on Power Electronics*. 2015. Vol. 30. № 4. P. 1966–1978. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2014.2323398>
8. Dickinson E.J.F., Hinds G. The Butler-Volmer Equation for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Electrode Kinetics: A Critical Discussion // *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166. № 4. P. 221–231. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1149/2.0361904jes>
9. LU Lu, WU Lei, SHI Ji-cheng, XU Hong-feng, CONG Tao-quan. Preparation and characterization of anti-flooding functional Pt/C catalyst for PEMFC // *Journal of Materials Engineering*. 2019. Vol. 47. № 6. P. 63–69. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000379>
10. Junye Wang. Pressure drop and flow distribution in parallel channel of configurations of fuel cell stacks: U-type arrangement // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. № 21. P. 6339–6350. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.020>
11. Fatemeh Mollaamin, Thu Thi Pham, Dung My Thi Dang, Majid Monajjemi, Chien Mau Dang. Modelling and Controlling of ion transport rate efficiency in Proton exchange membrane (PEMFC), alkaline (AFC), direct methanol (DMFC), phosphoric

acid (PAFC), direct forming acid(DFAFC) and direct carbon (DCFC) fuel cells // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2019. Vol. 9. № 4. P. 4050–4059. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020].

<https://doi.org/10.33263/BRIAC94.050059>

12. Weber A.Z., Newman J. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells // *Chemical Reviews*. 2004. № 104 (10). P. 4679–4726. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1021/cr020729f>

13. Reza Omrani, Huy Quoc Nguyen, Bahman Shabani. Open-cathode PEMFC heat utilisation to enhance hydrogen supply rate of metal hydride canisters // *Energy Procedia*. 2019. Vol. 160. P. 542–549. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.204>

14. Dohle H., Mergel J., Stolten D. Heat and power management of a direct-methanol-fuel-cell (DMFC) system // *Journal of Power Sources*. 2002. Vol. 111. № 2. P. 268–282. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00339-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00339-7)

15. Mingge Wu, Lei Wang, Yixiang Wang, Cheng Zhang, Cheng Qiu. Water Flow Characteristics and Related Effects in PEMFC // *Fluid Dynamics & Materials Processing*. 2019. Vol. 15. № 4. P. 431–444. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.32604/fdmp.2019.08209>

16. Abbou S., Tajiri K., Alofari K.T., Medici E.F., Haug A.T., Allen J.S. Capillary Penetration Method for Measuring Wetting Properties of Carbon Ionomer Films for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Applications // *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166. № 7. P. 3227–3233. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1149/2.0271907jes/>

17. Udit N. Shrivastava, Kazuya Tajiri. Sources of Current Density Distribution in the Land-Channel Direction of a PEMFC // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163. № 9. P. 1072–1083. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1149/2.0831609jes>

18. Ugur Pasaogullari, Chao-Yang Wang. Two-phase modeling and flooding prediction of pol-

mer electrolyte fuel cells // *Journal of The Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152. № 2. P. 380–390. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020].

<https://doi.org/10.1149/1.1850339>

19. Nanadegani F.S., Lay E.N., Sunden B. Effects of an MPL on water and thermal management in a PEMFC // *International Journal of Energy Research*. 2018. Vol. 43. № 1. P. 274–296. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1002/er.4262>

20. Kandlikar S.G., Garofalo M.L., Lu Z. Water management in a PEMFC: Water transport mechanism and material degradation in gas diffusion layers // *Fuel Cells*. 2011. Vol. 11. № 6. P. 814–823. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1002/fuce.201000172>

21. Jiawei Liu, Qi Li, Hanqing Yang, Ying Han, Shuna Jiang, Weirong Chen. Sequence Fault Diagnosis for PEMFC Water Management Subsystem Using Deep Learning With t-SNE // *IEEE Access*. 2019. Vol. 7. P. 92009–92019. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2927092>

22. Yuehua Li, Pucheng Pei, Ziyao Wu, Peng Ren, Xiaoning Jia, Dongfang Chen, et al. Approaches to avoid flooding in association with pressure drop in proton exchange membrane fuel cells // *Applied Energy*. 2018. Vol. 224. P. 42–51. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.071>

23. Polverino P., Frisk E., Jung D., Krysanter M., Pianese C. Model-based diagnosis through structural analysis and causal computation for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell systems // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 357. P. 26–40. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.089>

24. Hee joong Kim, Thiam Hwee Lim. PBI derivatives: Polymer electrolyte fuel cell membrane for high temperature operation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2004. № 10 (7). P. 1081–1085. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1002/fuce.200400020>

Сведения об авторе / Information about the Author

Верхозина Юлия Андреевна, студентка группы ХТТбп-18-1, Институт высоких технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация, e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru

Julia A. Verkhovina, Student, Institute of High Technologies, Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation, e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru